

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-023026

(43)Date of publication of application : 21.01.1997

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

H01L 21/205

H01L 27/12

H01S 3/18

(21)Application number : 07-170774

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.07.1995

(72)Inventor : IECHIKA YASUSHI

ONO YOSHINOBU

TAKADA TOMOYUKI

(54) III-V COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emitting element which can highly efficiently emit light by utilizing band-end emission.

SOLUTION: A light emitting element is constituted by laminating a compound semiconductor containing at least two layers having different band gaps and expressed by a general expression of $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ (where, $x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, and $0 \leq z \leq 1$) upon a sapphire substrate. The angle between the surface and C-plane of the sapphire substrate is adjusted to 5° so that band end emission can be utilized.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-23026

(43) 公開日 平成9年(1997)1月21日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|---------------|--------|
| H 0 1 L 33/00 | | | H 0 1 L 33/00 | C |
| 21/205 | | | 21/205 | |
| 27/12 | | | 27/12 | S |
| H 0 1 S 3/18 | | | H 0 1 S 3/18 | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-170774

(22) 出願日 平成7年(1995)7月6日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 家近 泰

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 小野 善伸

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 高田 朋幸

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 3-5族化合物半導体発光素子

(57) 【要約】

【課題】 バンド端発光を利用した高い発光効率を有する発光素子を提供する。

【解決手段】 サファイア基板上に、一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表されるバンドギャップの異なる少なくとも2つの層を含む化合物半導体が積層される発光素子であって、該サファイアの基板面とC面とのなす角が5度未満であり、バンド端発光によることを特徴とする3-5族化合物半導体発光素子。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】サファイア基板上に、一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表されるバンドギャップの異なる少なくとも2つの層を含む化合物半導体が積層されてなる発光素子であって、該サファイアの基板面とC面とのなす角が5度未満であり、バンド端発光によることを特徴とする3-5族化合物半導体発光素子。

【請求項2】サファイア基板上に、一般式 $\text{Ga}_a \text{Al}_b \text{N}$ (ただし、 $a+b=1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$) で表される第1の3-5族化合物半導体と、一般式 $\text{In}_c \text{Ga}_d \text{N}$ (ただし、 $c+d=1$ 、 $0 < c \leq 1$ 、 $0 \leq d < 1$) で表される第2の3-5族化合物半導体とが、この順に接してなる構造を含むことを特徴とする請求項1記載の3-5族化合物半導体発光素子。

【請求項3】第2の3-5族化合物半導体の層中に含まれるSiとGeと2族元素のいずれの元素の濃度も $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする請求項2記載の3-5族化合物半導体発光素子。

【請求項4】第2の3-5族化合物半導体の厚みが、10Å以上90Å以下であることを特徴とする請求項2または3記載の3-5族化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表される3-5族化合物半導体を用いた発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】紫外もしくは青色の発光ダイオード(以下、LEDと記すことがある。)または紫外もしくは青色のレーザダイオード等の発光素子の材料として、一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表される3-5族化合物半導体が知られている。特にInNを混晶比で10%以上含むものはIn濃度に応じて可視領域での発光波長を調整できるため、表示用途に特に重要である。該3-5族化合物半導体はサファイア、GaAs、ZnO等の種々の基板の上に成膜することが試みられている。特にサファイアは大面積かつ高品質の単結晶が比較的容易に製造できるため重要である。サファイア基板の面方位についてはA面、R面、C面等を用いる検討が行われており、その中でもC面を用いることで比較的良好な該化合物半導体を得られることが知られている。窒化ガリウム系化合物半導体の不純物発光を用いた発光素子に関して、該化合物半導体をサファイア基板のC面から数度傾いた基板(オフ基板)の上に成長することにより非鏡面とすることで取り出し効率を向上して外部量子効率(発光効率)を向上できるという報告がある(特開平6-291368号公報)。また、一般にGaAs等の

結晶成長においては(001)、(111)等の低指数面の方位を持つGaAs基板が用いられるが、実際にはこれらの面から若干の角度(以下、オフ角と記すことがある。)傾斜させた面を持つ基板を用いることで良質な結晶が得られる場合がある。

【0003】ここで、LEDの発光機構は2つに大別できる。一つは注入された電子と正孔がバンドギャップ中に不純物によって形成された準位を介して再結合する機構で、一般に不純物発光と呼ばれる。もう一方は注入された電子と正孔が不純物による準位を介さず再結合するもので、この場合バンドギャップにほぼ対応した波長での発光が得られる。これはバンド端発光と呼ばれる。不純物発光の場合、一般に発光スペクトルがブロードになる。一方バンド端発光はその発光スペクトルはシャープであり、高い色純度が必要な場合にはバンド端発光が好ましい。また不純物発光では不純物準位を介した電子と正孔の再結合を用いるため、注入される電子、もしくは正孔を捕獲できるだけの十分な数の不純物準位が必要となるが、一般に不純物を高濃度にドーピングした場合その結晶品質が低下する。つまり高品質な結晶中に形成できる不純物準位の数には限りがある。この場合、電子と正孔の注入量が増加すると不純物準位の数に不足が生じ、不純物準位を介さない電子と正孔の再結合が起こる。つまり高電流では発光効率は低下することとなる。一方、バンド端発光の場合では不純物準位を介さない発光を利用するため、このような発光効率の低下は生じない。従って高電流の注入を必要とする場合にはバンド端発光が好ましい。一方、該化合物半導体は直接遷移型バンドギャップを有しており、その組成によりバンドギャップを可視領域にできる。従ってこの層を発光層として用いることで不純物発光を用いなくても、バンド端発光による高効率の発光素子が作製できる。バンド端発光では狭い波長範囲に発光パワーを集中させることができ、発光スペクトルはシャープになり、高い色純度が達成できる。しかしこのバンド端発光を用いる発光素子においてはこれまでオフ角についての検討はされていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、バンド端発光を利用した高い発光効率を有する発光素子を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこのような状況をみて鋭意検討の結果、基板面の傾斜角度を特定の範囲内にすることで、高品質の半導体結晶が得られることを見だし、本発明に至った。即ち、本発明は、次に記す発明である。

【0006】(1)サファイア基板上に、一般式 $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表されるバンドギャップの異なる少なくとも2つの層を含む化合物半導体が積

(3)

層されてなる発光素子であって、該サファイアの基板面とC面とのなす角が5度未満であり、バンド端発光によることを特徴とする3-5族化合物半導体発光素子。

〔2〕サファイア基板に、一般式 $Ga_a Al_b N$ （ただし、 $a+b=1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ ）で表される第1の3-5族化合物半導体と、一般式 $In_c Ga_d N$ （ただし、 $c+d=1$ 、 $0 < c \leq 1$ 、 $0 \leq d < 1$ ）で表される第2の3-5族化合物半導体とが、この順に接してなる構造を含むことを特徴とする〔1〕記載の3-5族化合物半導体発光素子。

〔3〕第2の3-5族化合物半導体の層中に含まれるSiとGeと2族元素のいずれの元素の濃度も $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする〔2〕記載の3-5族化合物半導体発光素子。

〔4〕第2の3-5族化合物半導体の厚みが、 10 \AA 以上 90 \AA 以下であることを特徴とする〔2〕または

〔3〕記載の3-5族化合物半導体発光素子。

【0007】次に本発明を詳細に説明する。本発明における3-5族化合物半導体とは、一般式 $In_x Ga_y Al_z N$ （ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ）で表される少なくとも2つの層が積層された構造を含む化合物半導体である。該化合物半導体は組成によりバンドギャップを可視領域にできるため、表示用途に特に重要である。また組成により可視領域にバンドギャップを有する層より大きなバンドギャップを形成することもできる。したがって、これらの層の積層構造とすることでバンドギャップの大きい層はバンドギャップの小さい層に対して電荷注入層として作用させることができる。この場合、バンドギャップの小さい層が発光層となる。このような積層構造を持つ半導体素子においては電子、正孔がバンドギャップの小さい発光層に閉じこめられ、そこでの再結合確率が極めて高くなる。従って高い発光効率が達成できる。

【0008】本発明の発光素子における3-5族化合物半導体の構造の例を図1と図2に示す。第1の層は電荷注入層であり、第2の層に比べてバンドギャップが大きい。第2の層は可視領域にバンドギャップを有する発光層である。図1は、第2の層の上に、第2の層よりも大きなバンドギャップを持つ第3の層を成長し、さらに第1の層とは異なる伝導性の第4の層を成長したものである。電極は第1の層と第4の形成されており、2つの電極に電圧を加えることで電流が流れ、第2の層で発光する。図2は第3の層に第1の層とは異なる伝導性を持たせたものである。図1の例と同様に、電圧を加えることで発光する。結晶成長の容易さから、第1の層はn型、第4の層はp型とするのが一般的である。第4の層がない図2の例では、第3の層がp型である。

【0009】発光層となる第2の層としては $In_c Ga_d N$ （ただし、 $c+d=1$ 、 $0 < c \leq 1$ 、 $0 \leq d < 1$ ）が好ましい。Alを含む混晶ではAlNの混晶比に対応

してバンドギャップが大きくなるため、バンド端発光による青色発光を実現できるバンドギャップにするためには、Alを含まない場合に比べてInNの混晶比を増加させなければならない。そのためにはInNの分解温度が低いこと、成長温度の低温化が必要となるが、一般に成長温度を下げると結晶品質は低下するので、Alを含まない $In_x Ga_y N$ が好ましい。この $In_c Ga_d N$ の下地として用いる層としては $Ga_a Al_b N$ （ただし、 $a+b=1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ ）が好ましい。Inを含む混晶はその分解温度が低いこと通常 850°C 以下の温度で成長が行われる。それに対し、 $Ga_a Al_b N$ は分解温度が高く、 1100°C 程度の高温で成長できるため、得られる結晶の品質がよいので、下地層としては $Ga_a Al_b N$ が好ましい。

【0010】基板として用いるサファイアはチョクラルスキー法、EFG法等の結晶引き上げ法により作製でき、その表面を鏡面研磨したものを用いることができる。本発明において、サファイア基板の基板面とサファイア基板のC面とのなす角は5度未満である。更に好ましくは4度以下である。基板面のC面となす角が5度以上では、該化合物半導体を用いてバンド端発光を用いる発光素子とした場合、発光効率が充分でないので好ましくない。また基板の厚みは 0.1 mm 以上 1.0 mm 以下が好ましい。更に好ましくは 0.3 mm 以上である。基板の厚みが 0.1 mm より薄いと該化合物半導体結晶の成長後、冷却時に該化合物半導体とサファイアとの熱膨張係数の差から反りが生じ、LEDチップを作製するプロセス上問題となる。また、基板の厚みが 1.0 mm より厚いとLEDチップ作製における基板の分割が困難になるので好ましくない。

【0011】バンド端発光による発光素子を実現するためには、第2の層に含まれる不純物の量を低く抑えなければならない。具体的には、Si、Geと2族元素の各元素について、いずれもその濃度が 10^{17} cm^{-3} 以下が好ましい。バンド端発光の場合、発光色は第2の層の3族元素の組成で決まる。可視部で発光させる場合、In濃度は10%以上が好ましい。In濃度が10%より小さい場合、発光する光はほとんど紫外線であり、充分な明るさを感じることができない。In濃度を増やすにつれて発光波長が長くなり、発光波長を紫から青、緑へと調整できる。第2の層の膜厚は 10 \AA 以上 90 \AA 以下が好ましい。膜厚が 10 \AA より小さいかまたは 90 \AA より大きいと該化合物半導体を用いて発光素子とした場合、発光効率が充分でないので好ましくない。

【0012】本発明における3-5族化合物半導体の製造方法としては、有機金属気相成長（以下、MOVPEと記すことがある。）法、分子線エピタキシー（以下、MBEと記すことがある。）法、ハイドライド気相成長（以下、HVPEと記すことがある。）法などが挙げられる。なお、MBE法を用いる場合、窒素原料として

(4)

は、窒素ガス、アンモニア、およびその他の窒素化合物を気体状態で供給する方法である気体ソース分子線エビタキシー（以下、GSMBEと記すことがある。）法が一般的に用いられている。この場合、窒素原料が化学的に不活性で、窒素原子が結晶中に取り込まれにくいことがある。その場合には、マイクロ波などにより窒素原料を励起して、活性状態にして供給することで、窒素の取り込み効率を上げることができる。

【0013】MOVPE法の場合、以下のような原料を用いることができる。即ち、3族原料としては、トリメチルガリウム〔 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 、以下「TMG」と記すことがある。〕、トリエチルガリウム〔 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ 、以下「TEG」と記すことがある。〕等の一般式 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Ga}$ （ここで R_1 、 R_2 、 R_3 は低級アルキル基を示す。）で表されるトリアルキルガリウム；トリメチルアルミニウム〔 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 〕、トリエチルアルミニウム〔 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、以下「TEA」と記すことがある。〕、トリイソブチルアルミニウム〔 $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 〕等の一般式 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Al}$ （ここで R_1 、 R_2 、 R_3 は低級アルキル基を示す。）で表されるトリアルキルアルミニウム；トリメチルアミンラン〔 $(\text{CH}_3)_3\text{N}:\text{AlH}_3$ 〕；トリメチルインジウム〔 $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ 、以下「TMI」と記すことがある。〕、トリエチルインジウム〔 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{In}$ 〕等の一般式 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{In}$ （ここで R_1 、 R_2 、 R_3 は低級アルキル基を示す。）で表されるトリアルキルインジウム等が挙げられる。これらは単独または混合して用いられる。

【0014】次に、5族原料としては、アンモニア、ヒドラジン、メチルヒドラジン、1、1-ジメチルヒドラジン、1、2-ジメチルヒドラジン、 t -ブチルアミン、エチレンジアミンなどが挙げられる。これらは単独または混合して用いられる。これらの原料のうち、アンモニアとヒドラジンは分子中に炭素原子を含まないため、半導体中への炭素の汚染が少なく好適である。

【0015】

【実施例】以下実施例により本発明を詳しく説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

窒化ガリウム系半導体は、MOVPE法により作製した。基板としては、その基板面がC面となす角が0.02度であるサファイアを鏡面研磨したものを有機洗浄して用いた。成長はまず、バッファ層として600℃でTMGとアンモニアによりGa₂Nを500Å成膜した後、

iH₄）を用いて1100℃でSiをドーブしたGa₂Nを3μmの厚みで成膜した。785℃まで降温した後、キャリアガスを水素から窒素に変え、TEG、TMI、TEAを用いて、In_{0.3}Ga_{0.7}Nを90秒間、Ga_{0.8}Al_{0.2}Nを10分間成長した。厚膜における成長時間と得られた膜厚の関係から求めたIn_{0.3}Ga_{0.7}Nの成長速度は約33Å/分、Ga_{0.8}Al_{0.2}Nの成長速度は約25Å/分であった。従って、これらの層の膜厚は各々約50Åおよび約250Åである。次に、温度を1100℃に昇温し、TMG、アンモニアおよびドーパントとしてCp₂Mgを用いてMgをドーブしたGa₂Nを5000Å成長した。成長終了後、基板を取り出し、窒素中800℃で20分間の熱処理を行なった。

【0016】このようにして得られた試料を常法に従い、電極を形成し、LEDとした。p電極としてNi-Au合金、n電極としてAlを用いた。このLEDに順方向に20mAの電流を流したところ、ピーク波長450nmの明瞭な青色発光を示し、輝度は265mcdであった。

【0017】比較例1

用いたサファイアの基板面がC面となす角が5度であることを除いては実施例1と同様にしてLEDを作製し、実施例1と同様の評価を行なった。その結果、やはり青色発光を示したものの、輝度は55mcdであった。

【0018】比較例2

用いたサファイアの基板面がC面となす角が10度であることを除いては実施例1と同様にしてLEDを作製し、実施例1と同様の評価を行なった。その結果、やはり青色発光を示したものの、輝度は1mcd以下であった。

【0019】

【発明の効果】本発明のバンド端発光による発光素子は、高い発光効率を有するので、工業的価値が大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光素子に用いる3-5族化合物半導体の構造の1例を示す断面図。

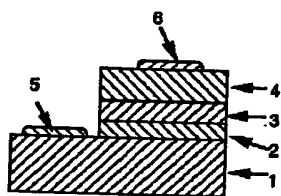
【図2】本発明の発光素子に用いる3-5族化合物半導体の構造の1例を示す断面図。

【符号の説明】

- 1... GaAlN（第1の層）
- 2... InGa₂N（第2の層）
- 3... InGaAlN（第3の層）
- 4... GaAlN（第4の層）
- 5... n電極
- 6... p電極

(5)

【図1】



【図2】

